

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151762

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. C07D253/08

(21)Application number : 11-335801 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

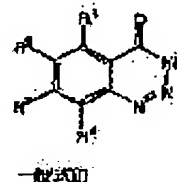
(22)Date of filing : 26.11.1999 (72)Inventor : TAKEUCHI YOSUKE  
JINBO YOSHIHIRO

## (54) METHOD FOR PRODUCING 1,2,3-BENZOTRIAZIN-4(3H)-ONE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one derivative containing a sulfonyl group at the 3-position producible in a high yield.

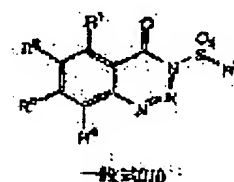
SOLUTION: This method for producing the 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one derivative of general formula (III) (R1, R2, R3 and R4 are each independently any selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, OR11, SR11, COOR11, CONR11R12, SO2R11, SO2NR11 R12, COR11, a nitro group and a cyano group; R11 and R12 are each independently any selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group and an aryl group; R5 is an alkyl group or an aryl group) comprises bringing an aqueous solution containing a compound of general formula (I) and a base into contact with an organic solvent solution containing a compound of general formula (II) and reacting the compounds.



式(I)



式(II)



式(III)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151762

(P2001-151762A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 D 253/08

識別記号

F I

C 0 7 D 253/08

テーマコード\* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-335801

(22) 出願日 平成11年11月26日 (1999. 11. 26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 竹内 洋介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 神保 良弘

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 収率良く製造することが可能な、3位にスルホニル基を有する1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I) で表される化合物および塩基を含有する水溶液と、一般式 (II) で表される化合物を含有する有機溶媒溶液と、を接触させ反応させる、一般式 (III) で表される1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法。

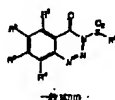
【化1】



一般式I



一般式II



一般式III

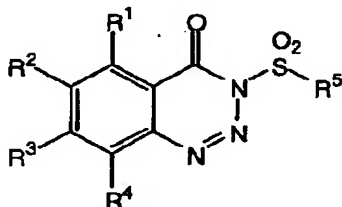
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-COOR^{11}$ 、 $-CONR^{11}R^{12}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2NR^{11}R^{12}$ 、 $-COR^{11}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれか、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基およびアリール基からなる群より選ばれるいずれか、 $R^5$ は、アルキル基またはアリール基を表す。

【請求項１】 下記一般式（Ⅰ）で表される化合物および塩基を含有する水溶液と、下記一般式（Ⅱ）で表される化合物を含有する有機溶媒溶液と、を接触させ下記一般式（Ⅰ）で表される化合物および下記一般式（Ⅱ）で表される化合物を反応させることにより、下記一般式（Ⅲ）で表される １， ２， ３－ベンゾトリアジン－４（３Ｈ）オン誘導体を生成させることを特徴とする １， ２， ３－ベンゾトリアジン－４（３Ｈ）オン誘導体の製造方法。

O=C1N=NC2=C(C(=C(C=C2)R1)R3)R2R4

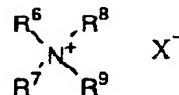
(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-COOR^{11}$ 、 $-CONR^{11}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2NR^{11}$ 、 $-CO$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。また、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基およびアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

【化2】



(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、一般式(I)における定義と同様であり、 $R^5$ は、一般式(II)における定義と同様である。)

【化3】



(上記式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 $X^\cdot$ は一価の陰イオンを表す。)

【請求項3】 一般式(IV)中の $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および  
10  $R^9$ が、それぞれ独立に炭素数が2～8のアルキル基で  
あり、同X<sup>-</sup>が、硫酸水素イオンまたは塩化物イオンで  
あることを特徴とする請求項2に記載の1, 2, 3-ベン  
ゾトリアジン-4(3H)オン誘導体の製造方法。

【請求項４】 有機溶媒溶液における一般式（Ⅳ）で表される有機アンモニウム塩の含有量が、水溶液における一般式（Ⅰ）で表される化合物の含有量の、０．０５～１０モル当量の範囲であることを特徴とする請求項２または３に記載の１，２，３－ベンゾトリアジン－４（３Ｈ）オン誘導体の製造方法。

20 【請求項 5】 水溶液に含有される塩基が、無機塩基であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 に記載の 1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法。

【請求項6】 水溶液に含有される塩基が、水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1に記載の1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法。

【請求項 7】 水溶液における、塩基の含有量が、一般式(1)で表される化合物の含有量の、0.95~5.0モル当量の範囲であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1に記載の1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4(3H)オン誘導体の製造方法。

【請求項8】 有機溶媒溶液の有機溶媒が、トルエン、塩化メチレン、アセトニトリルおよび酢酸エチルからなる群より選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1に記載の1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法。

【請求項9】 有機溶媒と水溶液との体積比（有機溶媒／水溶液）が、0.1～10の範囲であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1に記載の1, 2, 3-ペンゾトリアジン-4（3H）オン誘導体の製造方法。

【請求項 10】 反応時の温度を $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ の範囲内とすることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 に記載の 1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法。

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、１，２，３－ベンゾトリアジン－４（３Ｈ）オン誘導体、さらに詳しくは３－スルホニル置換－１，２，３－ベンゾトリアジン－

4 (3H) オン誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体は、抗バクテリア、抗癌活性を有する化合物であり、従来、特開平9-286782号公報、特願平11-43173号公報、米国特許3316262号明細書、米国特許5424268号明細書に記載された方法等が、製造方法として提案されている。

【0003】しかしながらこれらの製造方法では、3位にスルホニル基を有する1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を収率良く製造することができなかつた。これは、生成物たる1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体が、前記反応時に用いられる塩基に弱く、一部反応後に分解するためであると考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みて為されたものであり、詳しくは、3位にスルホニル基を有する1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を収率良く製造することが可能な1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法を提供することを目的とする。

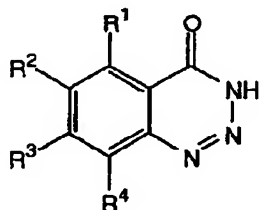
【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明は、下記一般式(I)で表される化合物および塩基を含有する水溶液と、下記一般式(II)で表される化合物を含有する有機溶媒溶液と、を接触させ下記一般式(I)で表される化合物および下記一般式(II)で表される化合物を反応させることにより、下記一般式(III)で表される1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を生

成させることを特徴とする1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体の製造方法である。

【0006】

【化4】



一般式(I)

【0007】(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-COOR^{11}$ 、 $-CONR^{11}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2NR^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれ

るいずれかを表す。また、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、それぞれ

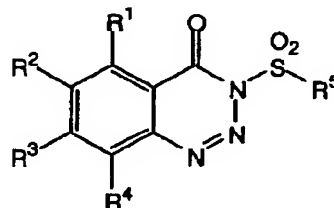
独立に水素原子、アルキル基およびアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

【0008】 $R^5SO_2Cl$  一般式(II)

(上記式中、 $R^5$ は、アルキル基またはアリール基を表す。)

【0009】

【化5】



一般式(III)

【0010】(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、一般式(I)における定義と同様であり、 $R^5$ は、一般式(II)における定義と同様である。)

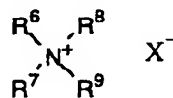
【0011】本発明では、水溶性の上記一般式(I)で表される化合物および塩基を水に溶解した水溶液と、有機溶媒可溶性の上記一般式(II)で表される化合物を有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液と、を接触させることで油相(前記有機溶媒溶液の相)-水相(前記水溶液の相)系を形成し、生成物たる1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体が嫌う塩基との分離が良好に為され、塩基の存在による不具合を抑えることができる。

【0012】すなわち本発明によれば、特別な装置を必要とせず、緩やかな条件の下、簡便な操作により3位にスルホニル基を有する1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を収率良く製造することができる。

【0013】本発明においては、さらに有機溶媒溶液が、下記一般式(IV)で表される有機アンモニウム塩を含有することが、より収率を向上させるために好ましい。

【0014】

【化6】



一般式(IV)

【0015】(上記式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 $X^-$ は一価の陰イオンを表す。)

【0016】上記一般式(IV)中の $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ が、それぞれ独立に炭素数が2~8のアルキル基であり、同 $X^-$ が、硫酸水素イオンまたは塩化物イオンであることが好ましい。水溶液における、上記一般式(IV)で表される有機アンモニウム塩の含有量が、前記

一般式 (I) で表される化合物の含有量の、0.05～10モル当量の範囲であることが好ましい。

【0017】一方、水溶液に含有される塩基としては、副反応等の抑制を行うことができる点で、無機塩基であることが好ましく、さらには、水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムであることが好ましい。水溶液における、当該塩基の含有量としては、前記一般式

(I) で表される化合物の含有量の、0.95～5.0モル当量の範囲であることが好ましい。

【0018】前記有機溶媒溶液の有機溶媒としては、トルエン、塩化メチレン、アセトニトリルおよび酢酸エチルからなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。前記有機溶媒と前記水溶液との体積比（有機溶媒／水溶液）としては、0.1～10の範囲であることが好ましい。さらに、反応時の温度としては、-5℃～70℃の範囲内とすることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

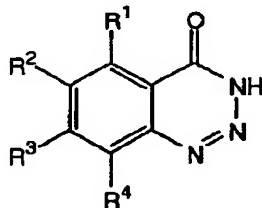
【一般式 (I) で表される化合物と一般式 (II) で表される化合物との反応】本発明では、下記一般式 (I) で表される化合物と下記一般式 (II) で表される化合物との反応を、下記一般式 (I) で表される化合物および塩基を含有する水溶液と、下記一般式 (II) で表される化合物を含有する有機溶媒溶液と、を接触させることで、一般式 (I) で表される 1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体が良好な収率で製造できる。以下、本発明に用いられる各材料、および反応条件について説明する。

【0020】A：水溶液

本発明における水溶液は、下記一般式 (I) で表される化合物および塩基が含有されてなるものである。

【0021】

【化7】



一般式(I)

【0022】上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、-OR<sup>11</sup>、-SR<sup>11</sup>、-COOR<sup>11</sup>、-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>11</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-COR<sup>11</sup>、ニトロ基およびシアノ基からなる群から選ばれるいずれかを表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、特に塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0023】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で表されるアルキル基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アルキル基としては、総炭素数1から30のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、2-ベンゾイルオキシエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-エトキシカルボニルメチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-tert-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、α-メチルベンジル、トリクロロメチル、トリフルオロメチルが好ましい。

【0024】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で表されるアリール基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アリール基としては、総炭素数6から30のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、4-クロロフェニルが好ましい。

【0025】R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基からなる群から選ばれるいずれかを表す。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>で表されるアルキル基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アルキル基としては、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、2-ベンゾイルオキシエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-エトキシカルボニルメチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-tert-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、α-メチルベンジル、トリクロロメチル、トリフルオロメチルが好ましい。

【0026】R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>で表されるアリール基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アリール基としては、具体的には、フェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、4-クロロフェニルが好ましい。

【0027】本発明における水溶液に含有される塩基としては、有機塩基、無機塩基ともに用いることができるが、無機塩基を用いることが、副反応等の抑制を行うことができる点で好ましい。無機塩基としては、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。特に水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムを用いることにより、良好な収率で1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を得ることができる。

【0028】水溶液中における塩基の含有量としては、前記一般式 (I) で表される化合物の含有量の、0.95～5.0モル当量の範囲であることが、良好な収率で1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を得ることができる点で好ましく、特に0.95～2.0モル当量の範囲であることが好ましい。

5モル当量の範囲であることが好ましい。

【0029】B：有機溶媒溶液

本発明における有機溶媒溶液は、下記一般式(II)で表される化合物が含有されてなるものである。なお、下記一般式(II)で表される化合物は、前記水溶液と有機溶媒溶液とを接触させ、水相-油相系を得てから当該油相に滴下する形で有機溶媒溶液に含有させればよい。

$R^5SO_2Cl$  一般式(II)

$R^5$ はアルキル基あるいはアリール基を表す。

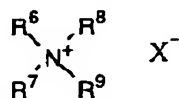
【0030】 $R^5$ で表されるアルキル基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アルキル基としては、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、2-ベンゾイルオキシエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-エトキシカルボニルメチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、トリクロロメチル、トリフルオロメチルが好ましい。

【0031】 $R^5$ で表されるアリール基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アリール基としては、総炭素数6から30のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、ドデシルフェニル、2-オクチルオキシ-5-オクチルフェニル、2-(*n*-ヘキシルオキシカルボニル)フェニル、2-(*n*-オクチルオキシカルボニル)フェニル、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル、3-(*n*-オクチルオキシカルボニル)フェニル、4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル、2-(2-(4-メトキシフェノキシ)エトキシカルボニル)フェニル、2-(2-(4-ブトキシフェノキシ)エトキシカルボニル)フェニルが好ましい。

【0032】本発明における有機溶媒溶液には、さらに下記一般式(IV)で表される有機アンモニウム塩を含有することが好ましい。該有機アンモニウム塩は、前記一般式(I)で表される化合物と前記一般式(II)で表される化合物との反応を促進する、いわば相間移動触媒としての機能を発揮し、かかる有機アンモニウム塩の存在により、生成物たる一般式(III)で表される1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4(3H)オン誘導体の収率を、より一層向上させることができる。

【0033】

【化8】



一般式(IV)

【0034】 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立

にアルキル基およびアリール基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ で表されるアルキル基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アルキル基としては、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、2-ベンゾイルオキシエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-エトキシカルボニルメチル、2-イソプロピルオキシエチル、ベンジルが好ましい。

【0035】 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ で表されるアリール基は、置換基を有していても無置換でもよい。当該アリール基としては、具体的には、フェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、4-クロロフェニルが好ましい。

【0036】一般式(IV)中、 $X^-$ は一価の陰イオンを表す。 $X^-$ で表される一価の陰イオンは、塩基であってもよい。具体的には、水酸化物イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、三塩化亜鉛イオン、炭酸水素イオン、硫酸水素イオン、燐酸二水素イオン、六フッ素燐酸イオン、四フッ素硼酸イオンが好ましい。なかでも特に、硫酸水素イオン、塩化物イオンは、良好な収率で1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4, (3H)オンが誘導体を得ることができる点で好ましい。

【0037】上記一般式(IV)で表される有機アンモニウム塩としては、特に一般式(IV)中の $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ が、それぞれ独立に炭素数が2~8のアルキル基であり、同 $X^-$ が、硫酸水素イオンまたは塩化物イオンであることが好ましい。

【0038】有機溶媒溶液における上記一般式(IV)で表される有機アンモニウム塩の含有量としては、より収率良く目的の化合物を得るためには、水溶液における前記一般式(I)で表される化合物の含有量の、0.05~10モル当量の範囲であることが好ましく、0.5~5モル当量の範囲であることがより好ましい。

【0039】本発明における有機溶媒溶液に用いられる有機溶媒としては、反応物の溶解性を鑑みて、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、パーフルオロアルカン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジオキサン等を挙げることができる。特に有機溶媒として、トルエン、塩化メチレン、アセトニトリルあるいは酢酸エチルを用いることが好ましい。

【0040】C：反応条件

有機溶媒溶液と水溶液との比率は任意に選択できるが、体積比(有機溶媒溶液/水溶液)として、好ましくは0.1~10の範囲、より好ましくは0.5~3の範囲とすることで、収率良く1, 2, 3-ベンゾトリアジン

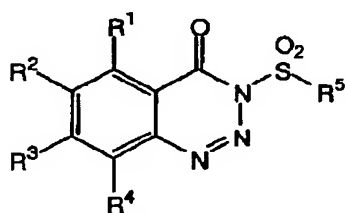
−4' (3H) オン誘導体を得ることができる。

【0041】反応温度としては、水相が固化しない温度であれば問題ないが、−5℃〜70℃の間の温度で行なうことが好ましく、特に好ましくは0℃〜40℃の範囲で行うことが好ましい。これにより適度な反応温度が得られ、1, 2, 3-ベンゾトリアジン−4 (3H) オン誘導体が良好な収率で製造できる。

【0042】【生成物たる一般式 (III) で表される 1, 2, 3-ベンゾトリアジン−4 (3H) オン誘導体】本発明により生成される 1, 2, 3-ベンゾトリアジン−4 (3H) オン誘導体は、下記一般式 (III) で表されるものである。

【0043】

【化9】



一般式(III)

【0044】上記一般式 (III) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、および R<sup>4</sup> は、全て前記一般式 (I) におけるものと同義であり、その好ましいものも同一である。また、上記一般式 (III) 中、R<sup>5</sup> は、前記一般式 (II) におけるものと同義であり、その好ましいものも同一である。

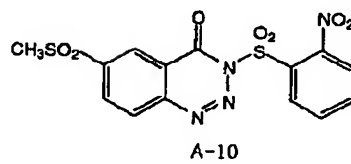
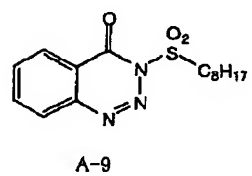
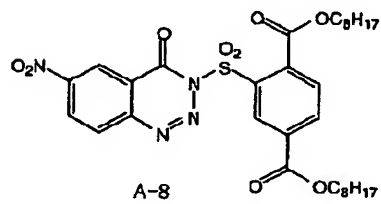
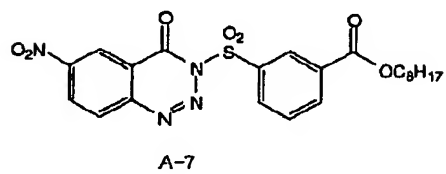
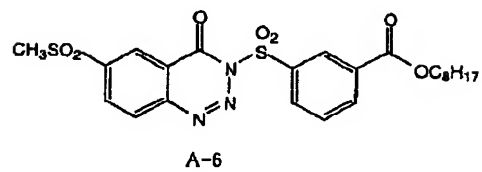
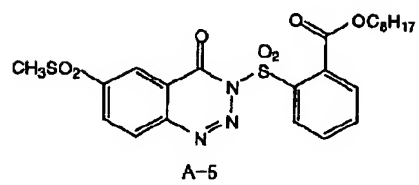
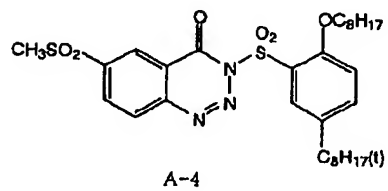
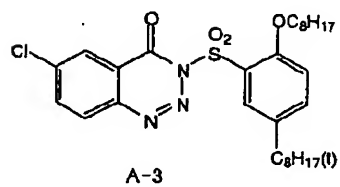
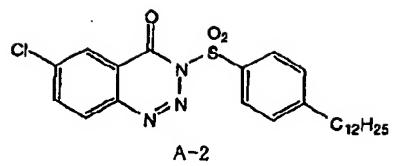
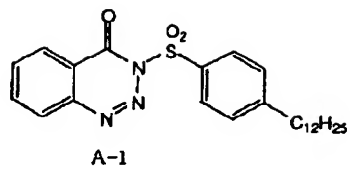
【0045】本発明により生成される 1, 2, 3-ベンゾトリアジン−4 (3H) オン誘導体の具体例を以下に挙げるが、本発明は、これらの限定されるものではない。

【0046】

【化10】

11

12



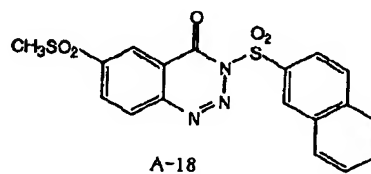
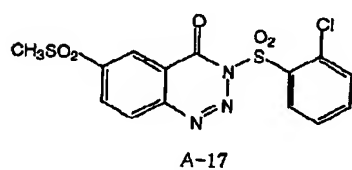
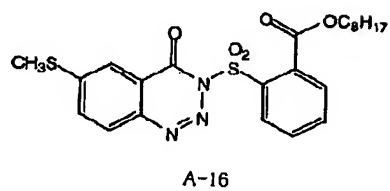
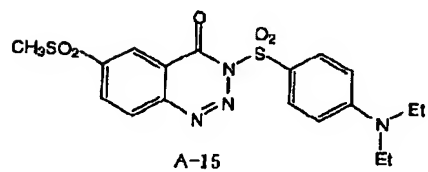
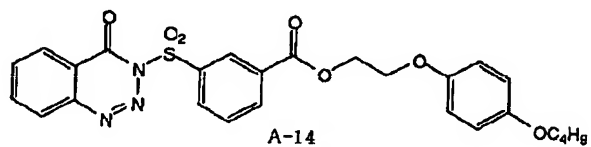
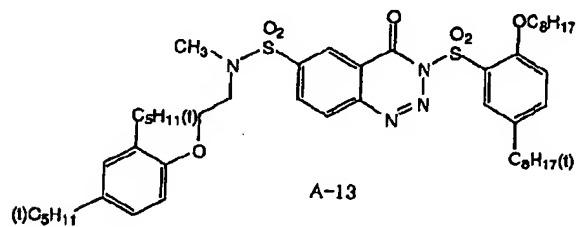
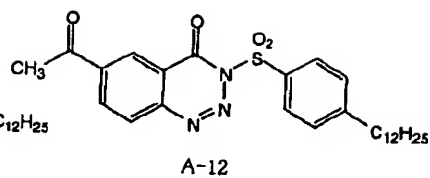
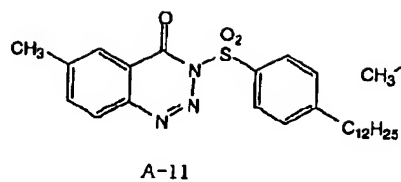
【0047】

【化11】



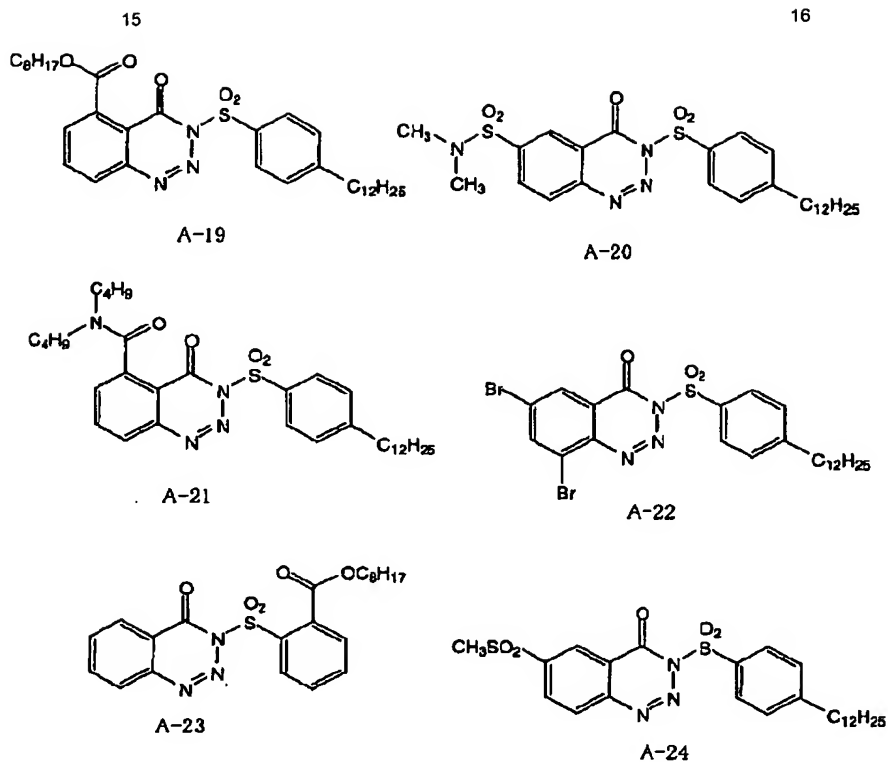
13

14



【0048】

【化12】



## 【0049】

【実施例】次の諸例は本発明をより詳細に説明するためのものであり、決して本発明の範囲を限定するものではない。実験は、水浴中で三口フラスコを用いてメカニカルスターラにより攪拌することで反応を行なった。

## 【0050】【実施例1（例示化合物A-5の合成）】

6-メチルスルホニル-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4（3H）オン13.5gを30%水酸化ナトリウム水溶液120mlに溶解した水溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素10水和物4.07gを塩化メチレンに溶解した有機溶媒溶液340mlを加えた。その後、2-（オクチルオキシカルボニル）ベンゼンスルホン酸クロリド23.2gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、油相を分取し減圧濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、濾液を減圧濃縮し、残渣にメタノール/エタノール=1/1の混合物50mlを加えて再結晶することで、20.9gの目的物（前記例示化合物A-5）を得た。

## 【0051】収率67%

$\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>) : 8.84 (g, 1H), 8.60 (m, 1H), 8.30 (dd, 1H), 8.24 (dd, 1H), 7.80 (m, 2H), 7.70 (m, 1H), 4.38 (t, 2H), 3.14 (e, 3H), 1.80 (tt, 2H), 1.50-1.21 (m, 10H), 0.84 (t, 3H)

## 【0052】【実施例2（例示化合物A-2の合成）】

6-クロロ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4（3

H）オン10.8gを30%水酸化ナトリウム水溶液120mlに溶解した水溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素10水和物4.07gを塩化メチレンに溶解した有機溶媒溶液340mlを加えた。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸クロリド24.0gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、油相を分取し減圧濃縮した。濃縮液にメタノール40mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、濾液を減圧濃縮し、残渣にエタノール100mlを加えて再結晶することで16.6gの目的物（前記例示化合物A-2）を得た。

## 【0053】収率67%

$\delta_H$  (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.38 (g, 1H), 8.21-8.18 (m, 2H), 8.07 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 1.75-0.64 (m, 25H)

## 【0054】【実施例3（例示化合物A-23の合成）】

1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4（3H）オン8.8gを30%水酸化ナトリウム水溶液120mlに溶解した水溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素10水和物4.07gを塩化メチレンに溶解した有機溶媒溶液340mlを加えた。その後、2-（オクチルオキシカルボニル）ベンゼンスルホン酸クロリド23.2gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、油相を分取し減圧濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、減圧濃縮し、残渣にメタノール100mlを加えて再結晶することで15.0gの目的物（前記例示化合物A-23）を得た。

30

40

50

得た。

【0055】収率56%

$\delta_{\text{H}}$  (DMSO- $d_6$ ): 8.43 (d, 1H), 8.28-8.20 (m, 2H), 8.18 (dd, 1H), 8.06 (dd, 1H), 7.84-7.80 (m, 2H), 7.65 (m, 1H), 4.19 (t, 2H), 1.60-1.42 (m, 2H), 1.36-1.02 (m, 10H), 0.80 (t, 3H)

【0056】〔実施例4 (例示化合物A-24の合成)〕6-メチルスルホニル-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン13.5gを30%水酸化ナトリウム水溶液120mlに溶解した水溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素10水和物4.07gを塩化メチレンに溶解した有機溶媒溶液340mlを加えた。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸クロリド24.0gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、油相を分取し減圧濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、メタノール/エタノール=1/1の混合物50mlを加えて再結晶することで、18.0gの目的物 (前記例示化合物A-24) を得た。

【0057】収率56%

$\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 8.84 (s, 1H), 8.48 (m, 1H), 8.44 (m, 1H), 8.20 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 3.11 (s, 3H), 1.80-0.70 (m, 25H)

【0058】〔実施例5 (例示化合物A-7の合成)〕6-ニトロ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン11.5gを30%水酸化ナトリウム水溶液120mlに溶解した水溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素10水和物4.07gを塩化メチレンに溶解した有機溶媒溶液340mlを加えた。その後、3-(オクチルオキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸クロリド23.2gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、油相を分取し減圧濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、濾液を減圧濃縮し、残渣にメタノール/エタノール=1/1の混合物50mlを加えて再結晶することで、13.3gの目的物 (前記例示化合物A-7) を得た。

【0059】収率46%

$\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 9.10 (s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.79 (d, 1H), 8.78 (d, 1H), 8.54-8.19 (m, 3H), 7.70 (dd, 1H), 4.39 (t, 2H), 1.80

(m, 2H), 1.50-1.21 (m, 10H), 0.86 (t, 3H)

【0060】〔実施例6 (例示化合物A-5の合成)〕6-メチルスルホニル-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン13.5gを30%水酸化ナトリウム水溶液120mlに溶解した水溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素10水和物4.07gをアセトニトリルに溶解した有機溶媒溶液340mlを加えた。その後、*o*-オクチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸クロリド23.2gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、油相を分取し減圧濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、濾液を減圧濃縮し、残渣にメタノール/エタノール=1/1の混合物50mlを加えて再結晶することで、15.2gの目的物 (前記例示化合物A-5) を得た。

【0061】収率44%

$\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 8.84 (s, 1H), 8.60 (m, 1H), 8.30 (dd, 1H), 8.24 (dd, 1H), 7.80 (m, 2H), 7.70 (m, 1H), 4.38 (t, 2H), 3.14 (s, 3H), 1.80 (tt, 2H), 1.50-1.21 (m, 10H), 0.84 (t, 3H)

【0062】〔比較例 (例示化合物A-24の合成)〕6-メチルスルホニル-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン13.5gと、トリエチルアミン8.9gと、をアセトニトリル250mlに加えた溶液に、ドデシルベンゼンスルホン酸クロリド24.0gを滴下した。1時間そのまま攪拌した後、反応液を水にあげ酢酸エチルで抽出し、減圧濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加え、結晶を析出させ、濾集し、目的物の粗結晶を得た。これを酢酸エチルに溶解し、不溶物を濾過した後、メタノール/エタノール=1/1の混合物50mlを加えて再結晶することで、6.4gの目的物 (前記例示化合物A-24) を得た。

【0063】収率20%

$\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 8.84 (s, 1H), 8.48 (m, 1H), 8.44 (m, 1H), 8.20 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 3.11 (s, 3H), 1.80-0.70 (m, 25H)

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、特別な装置を必要とせず、穏和な条件下、簡便な操作により3位にスルホニル基を有する1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4 (3H) オン誘導体を収率良く合成することができる。